

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-43605

⑬ Int. Cl.

G 02 B 5/22

識別記号

庁内整理番号

7529-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 近赤外線吸収フィルター

⑯ 特 願 昭58-151698

⑰ 出 願 昭58(1983)8月22日

⑱ 発 明 者 松 永 代 作 川口市本町2-5-15
 ⑱ 発 明 者 大 磯 昭 二 与野市上落合1090
 ⑱ 発 明 者 中 村 昭 東京都葛飾区柴又6-20-27
 ⑱ 発 明 者 進 藤 成 人 与野市上落合1039
 ⑲ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

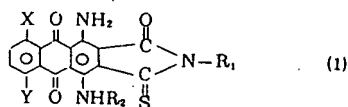
明 細 書

1. 発明の名称

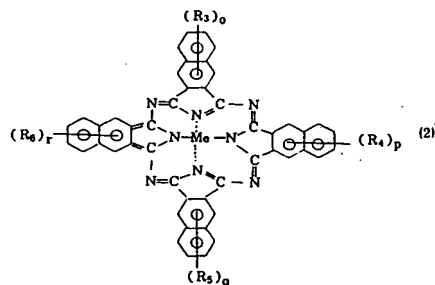
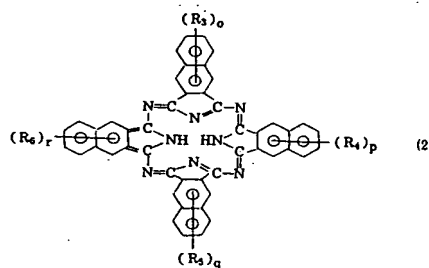
近赤外線吸収フィルター

2. 特許請求の範囲

(1) 式(1)



〔式(1)においてX及びYのうちいずれか一方はニトロ基又はアミノ基を表わし他方は水素原子を表わす。又R₁は1～5個の酸素原子によって中断されていてもよい直鎖又は枝分れたC₁～₁₆のアルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アラルキル基；アリールオキシアルキル基；C₁～₁₂のアルキル基又はアルコキシ基を有していてもよいアリール基を、R₂は水素原子又はC₁～₄のアルキル基を表わす。〕
 で表わされるアントラキノ化合物又は式(2)若しくは(2)



〔式(2)、(2')においてR₃、R₄、R₅及びR₆は同一又は相異なる原子又は基であって水素原子、塩素原子、スルホン酸基、置換されていてもよいスルホンアミド基又は置換されていても

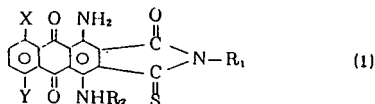
BEST AVAILABLE COPY

よいアミノメチル基を、o, p, q, r は同一又は相異なる数で1~6の整数を、Meは金属原子をそれぞれ表わす。]

で表わされるナフトロシアニン化合物のうちの少なくとも一種を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルム又は吸収板。

3. 発明の詳細な説明

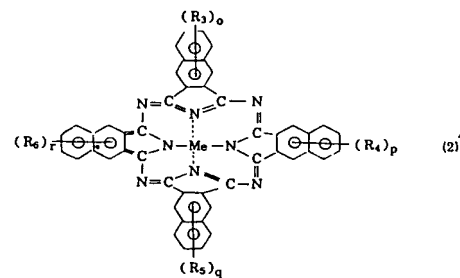
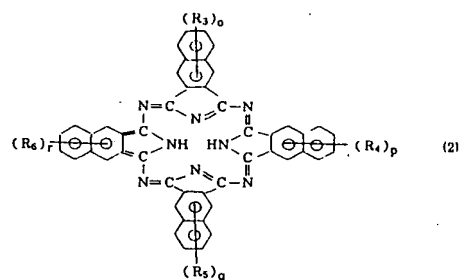
本発明は近赤外線吸収フィルム又は吸収板に関する。更に詳しくは式(1)



〔式(1)においてX及びYのうちいずれか一方はニトロ基又はアミノ基を表わし、他方は水素原子を表わす。又R₁は1~5個の酸素原子によって中断されていてもよい直鎖又は枝分れしたC₁₋₁₆のアルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アラルキル基；アリーロキシアルキル基；C₁₋₁₂のアルキル基又はアルコキシ基を有していてもよいアリール基を、R₂は水素原子又

はC₁₋₄のアルキル基を表わす。]

で表わされるアントラキノン化合物又は式(2)若しくは(2')



〔式(2)、(2')においてR₃、R₄、R₅及びR₆は同一

又は相異なる原子又は基であって、水素原子、塩素原子、スルホン酸基、置換されていてもよいスルホンアミド基又は置換されていてもよいアミノメチル基を、o, p, q, r は同一又は相異なる数で1~6の整数を、Meは金属原子をそれぞれ表わす。]

で表わされるナフトロシアニン化合物のうちの少なくとも一種を含有することを特徴とする近赤外線吸収フィルム又は吸収板に関する。

近年、情報量の増大にともない、情報処理分野の技術は目ざましい発展を続けている。ここで用いられる情報の読取方式においても、様々な改良・発展が見られ、中でも光学読取装置はコンピューターやファクシミリなどの入力装置としてその重要性を増している。

例えば量販店で多用されているPOSシステムでも特定波長の近赤外線を読取光とするバーコード読取装置がこのシステムで重要な役割を果たしている。又、工場等におけるロボットの導入も目ざましいものがあるが、ロボットの駆

動にも一部近赤外線の応用がはかられている。これらの例ではいずれも半導体受光素子と特定波長をカットする為のフィルターからなる光検出装置が用いられているが、誤動作を防ぎ高い信頼性をえるためには使用するフィルターが検出光以外の光を十分カットし狭い波長幅の光のみを検出するような装置である必要がある。この場合可視光カットフィルターとしては黒系の色素が用いられ十分その目的を果たしているが近赤外光を能率良くカットする近赤外線カットフィルターには良いものがなかった。

本発明者らは700~900nmの近赤外線に対して安定した吸収特性を示し、光検出装置としての感度と信頼性を大幅に向上させる近赤外線カットフィルターを開発すべく鋭意検討の結果式(1)又は(2)若しくは(2')で表わされるアントラキノン化合物又はナフトロシアニン化合物が近赤外線に対して安定した吸収特性を示し、近赤外線カットフィルターとして光検出装置に利用した場合すぐれた感度と高い信頼性を与えるこ

とを見出し本発明に至ったものである。式(1)又は(2)若しくは(2)'で示される化合物(色素)は単独で又は2種以上混合して使用され、通常透明なプラスチックフィルム又は板の表面乃至内部に付与せしめ近赤外線カットフィルターとして光検出装置に応用される。プラスチックフィルム又は板に前記の色素を付与する方法としては次のような方法が用いられる。

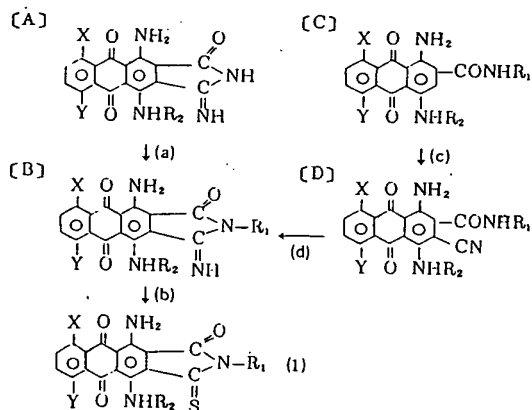
- (i) 熱可塑性樹脂に前記の色素を混合し加熱熔融してフィルム状又は板状に成型する。
 - (ii) 透明な樹脂製のフィルム又は板の上に前記の色素をバインダーと共に溶解した溶液を塗付してバインダーの溶剤を蒸発せしめフィルム又は板上で色素を含有する薄膜を形成せしめる。
 - (iii) 前記の色素を分散剤等と共に微粒子化してえた分散化粒子を水に分散せしめこれに樹脂製フィルム又は板を高温で浸漬し色素をフィルム又は板の内部に架着移行させる。
- 近赤外線吸収フィルム又は吸収板を製造するの

に適した樹脂としては赤外線をよく透過し強度にすぐれたものがよくポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、エポキシ、酢酸セルロース等の合成又は半合成樹脂が適している。又前記(ii)の方法におけるバインダーとしてはポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ニトロセルロース等の樹脂又は樹脂エマルジョン若しくはゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、カゼイン、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂が使われる。

近赤外線吸収フィルム又は吸収板を調製するにあたって用いられるべき前記(i)又は(ii)若しくは(2)'で示される色素の量は吸収フィルム又は吸収板に対して重量比で0.0001~5%であり、より好ましくは0.01~1%である。又吸収フィルム又は吸収板の厚さは通常0.1μ~5mmで

ありより好ましくは0.5μ~1mmである。

式(1)のアントラキノン化合物(色素)は次のように合成される。



[式[A],[B],[C],[D]及び(1)においてX,Y,R₁及びR₂は前記と同じ意味を表わす。]

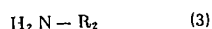
即ち[A]を例えば特開昭51-41735号の方法のようにメチルセロソルブ中酸結合剤として炭酸カリウムを使用し50-100℃でアルキル化する(a)の方法で[B]を得る。又別法として[C]

を例えば特開昭48-624号の方法のようにホルムアミド中シアン化ナトリウムのようなシアン化物の存在下50-100℃で反応させる(c)の方法で[D]を得、[D]を経て溶媒中加熱閉環する(d)の方法で[B]も得る。次に[B]を例えば特公昭47-4635号の方法のようにジクロロベンゼン中に溶解し、80~90℃で硫化水素ガスを通じる(b)の方法で式(1)の化合物(色素)を得る。

[A]から[B]を得るために使用されるアルキル化剤としては、例えば炭化メチル、炭化エチル、臭化ブチル、臭化ヘキシル、臭化ベンジル、臭化アリルのようなハロゲン化合物、n-オクチルトシレート、ドデシルトシレート、ヘキシルオキシエチルトシレート、オクチルオキシエチルトシレート、ブトキシエチルトシレート、エトキシエチルトシレート、エトキシエトキシエトキシエチルトシレート、ノニルオキシプロピルトシレート、オクチルオキシプロピルトシレート、ヘキシルオキシプロピルトシレート、フ

エノキシエチルトシレート、シクロヘキシルオキシエチルトシレート、フェニルエチルトシレート、シクロヘキシルトシレート、メチルシクロヘキシルトシレート、アリルオキシエチルトシレート、2-ブテニルトシレート、桂皮トシレート又は $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O})-\text{SO}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{3-5}\text{C}_2\text{H}_5$ のようなスルホン酸エステル類、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、トリエチル硫酸、トリブチル硫酸のような硫酸エステル、磷酸エステル類が挙げられる。

又[C]を製造する為の原料となる式



(式中、 R_2 は式(1)におけると同じ意味を表わす)で表わされるアミンとしては例えばノニルオキシプロピルアミン、オクチルオキシプロピルアミン、ヘキシルオキシプロピルアミン、ドデシルオキシプロピルアミン、エトキシプロピルアミン、オクチルアミン、ヘキシルアミン、ブチルアミン、プロピルアミン、エチルアミン、メチルアミン、アリルアミン、ベンジルアミン、

シクロヘキシルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、キシリジン、メシジン、ヘキシルアニリン、アニシジン、フェネチジン、2,5-ジメトキシアニリン、クレシジン、ブトキシアニリン、ヘキシルオキシアニリン、ブチルアニリン、ドデシルアニリン、オクチルオキシアニリンのようなアミン類が挙げられる。

又、式(2)のナフトロシアニン化合物(色素)は例えば次のようにして合成することができる。即ち *Inorganica chimica Acta*, 4 4 巻(1980年)209-210頁に従い、ナフトレン-2,3-ジカルボン酸誘導体と尿素及び後記の金属塩を250-310℃で反応せしめ、次いで不純物を溶媒で抽出し、精製品を得る。更に得られたナフトロシアニン化合物を、スルホン化又はクロルスルホン化後スルホンアミドに誘導するか、クロルメチル化後アミノメチルに誘導して、式(2)のナフトロシアニン化合物(色素)を得る。

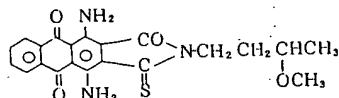
原料のナフトレン-2,3-ジカルボン酸誘導体としては、ナフトレン-2,3-ジカルボン酸、

5,8-ジクロロナフトレン-2,3-ジカルボン酸、5,6,7,8-テトラクロロナフトレン-2,3-ジカルボン酸があげられる。又、金属塩としては、亜鉛塩、マグネシウム塩、銅塩、ニッケル塩、コバルト塩、スズ塩等が使われる。

次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

実施例 1.

色素 1.



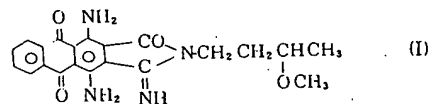
色素 1 0.03 部をポリスチレン 100 部と充分に混合する。200℃に加熱融解し、型に入れ成型して厚さ 1 mm の板を作る。淡緑色に着色したポリスチレン板が得られた。

得られた近赤外線吸収板の光吸収特性を第 1 図に示す。波長 600~860 nm^① 近赤外線を有効に吸収していることが判る。

ここで用いた色素 1 は次のように合成した。

エチレンジグリコールモノメチルエーテル 65 部中

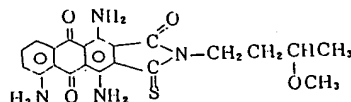
に、無水炭酸カリウム 21.4 部、1,4-ジアミノ-2,3-ジシアノアントラキノン 14.4 部を仕込み 70-80℃で 6 時間反応させる。次いで、1-メトキシブチルトシレート 27.5 部を仕込み 90-95℃で 4 時間反応させる。冷却後メタノール 50 部を加え結晶を濾過し水洗、乾燥して次式(II)

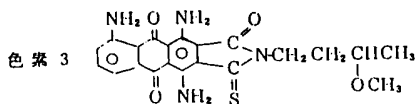


で表わされる化合物 15.9 部を得た。次にこの化合物 15.9 部を O-ジクロルベンゼン 200 部に溶解し、80-90℃にて、硫化水素ガスを吹き込みながら反応させ、色素 1 13.6 部(粗生物)をえた。キシレンで再結晶すると mp 192~4℃、アセトン中の λ_{max} 753 nm を示す精製品がえられる。

実施例 2.

色素 2

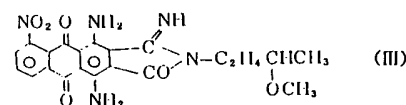
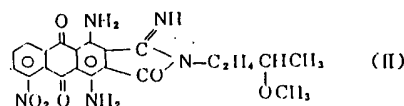




色素2と3の混合物0.1部をポリメチルメタクリレート100部と十分に混合する。これを220℃に加熱して融解せしめ、型に入れ成型して厚さ0.5mmの淡緑色に着色した吸収板を得た。得られた近赤外線吸収板の光吸収特性を第2図に示す。波長600～860nmの近赤外線を有効に吸収していることが判る。

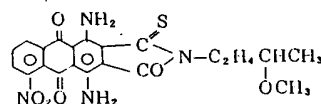
ここで用いた色素2及び色素3の混合物は次のように合成した。

エチレングリコールモノメチルエーテル65部中に無水炭酸カリウム21.4部、1,4-ジアミノ-5-ニトロ-2,3-ジシアノアントラキノン16.6部を仕込み70～80℃で6時間反応させる。次いで、r-メトキシブチルトシレート27.5部を仕込み90～95℃で4時間反応させる。冷却後メタノール50部を加え結晶をろ過し水洗、乾燥して式(II)及び(III)

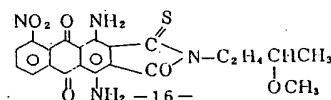


で表わされる化合物の混合物16.4部を得た。次にこの混合物16.4部をO-ジクロルベンゼン200部に溶解し、80～90℃にて硫化水素ガスを吹き込みながら、薄層クロマトグラフで式(II)及び(III)の化合物と、中間生成物である色素5及び色素6

色素5



色素6

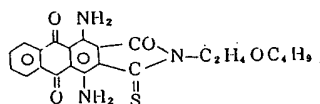


が認められなくなるまで反応させる。

冷却後メタノール300部を加え、結晶をろ過しメタノール、次いで湯で洗浄し乾燥して粗製色素14.3部を得た。粗製色素をキシレンで再結晶して色素2及び色素3の混合物を得た。(アセトン中でのλmax765nm)

実施例3.

色素4

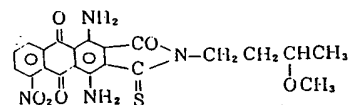


色素4 5部をジナフチルメタンジスルホン酸5部、水4.0部と共にサンドミルで十分に湿式粉碎し、微細に分散した状態とした後スプレードライヤーで乾燥し、水に微分散可能な粉末を得た。この粉末5部に、酢酸及び酢酸ソーダにてpH4.5に調整した水3000部を加えて、色素4の水分散液を調製し、この分散液にポリエステルフィルム(「ルミラー」厚さ38μ、東レ製)50部を浸漬し、高温高圧染色機にて130℃、30分間染

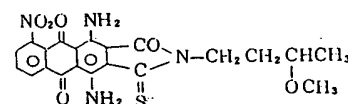
色した。透明で帯黄緑色に着色したフィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収特性がすぐれており、又得られた近赤外線吸収フィルムを太陽光下に10分間置くと、フィルムの温度は25℃から35℃に上昇した。これに対して未染色フィルムは25℃から31℃に上昇するに留まった。本発明の近赤外線吸収フィルムの熱線吸収効果が明らかである。

実施例4.

色素5



色素6

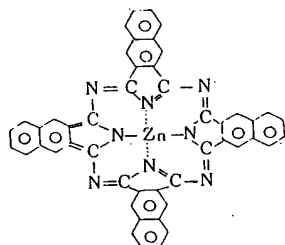


色素5及び6の混合物を実施例3と同様に処理して分散性粉末を得た。この粉末4部に水3000部及びテトロシンK(山川薬品製)6部を加えて水分散液を調製し、この染浴にポリアミドフィル

ム(「東レナイロン」東レ製)50部を浸漬し、100℃、30分間染色した。透明で帯青緑色に着色したフィルムを得た。得られた近赤外線吸収フィルムの近赤外線吸収特性がすぐれていた。又、実施例3と同様な方法でポリカーボネートフィルム、実施例4と同様な方法で酢酸セルロースフィルムを処理することにより、実施例3、4と同様な効果を有する近赤外線吸収フィルムを得ることが出来る。

実施例5.

色素7



色素7 0.01部とポリカーボネート100部と充分に混合する。これを300℃に加熱融解し、型に入れ成型して厚さ1mmの淡緑色に着色した吸

収板をえた。えられた近赤外線吸収板の光吸収特性を第3図に示す。近赤外線吸収特性がすぐれていることが判る。色素7は次のようにして合成する。

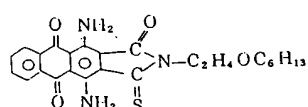
ナフタレン2,3-ジカルボン酸無水物8部、尿素12部、酢酸亜鉛4部を攪拌しながら加熱反応させる。120~160℃で微しく発泡しつつ反応する。更に徐々に昇温し、300℃迄1時間で上げ300~310℃に30分間保ち、放冷する。熱水を入れ固型物をほぐし、濾過する。更に5%炭酸ナトリウム溶液で洗浄後水洗乾燥して粗製品を得る。ついで粗製色素をビリジンで熱抽出し、抽出液に茶色の着色が無くなるまで繰り返す。残渣を水洗、熱水洗浄して色素7を4.6部得た。融点300℃以上、この色素のジメチルホルムアミド溶解色は淡緑青色である。

λ_{\max} 759 nm (DMF)

実施例6.

色素8 1部、ポリメチルメタクリレート10部を、

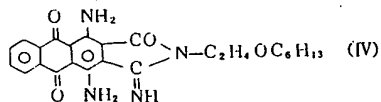
色素8



アセトン15部、トルエン15部、ジメチルホルムアミド15部からなる混合液に溶解しキャスト法により厚さ0.02mmの淡緑色に着色した近赤外線吸収フィルムを得た。ここで用いた色素8は次のように合成した。

エチレングリコールモノメチルエーテル65部中に、無水炭酸カリウム21.4部、1,4-ジアミノ-2,3-ジシアノアントラキノン14.4部を仕込み70~80℃で9時間反応させる。

次いでn-ヘキシルオキシエチルトシレート32部を仕込み90~95℃で4時間反応させる。冷却後メタノール50部を加え結晶を濾過し水洗乾燥して式(IV)



で表わされる化合物17部を得た。

次に式(IV)の化合物17部を0-ジクロロベンゼン230部に溶解し、80~90℃にて、硫化水素ガスを吹き込みながら、薄層クロマトグラフで原料の式(IV)の化合物が認められなくなる迄反応させる。

冷却後メタノール300部を加え、結晶を濾過し、メタノール次いで湯で洗浄し乾燥して粗製色素14部を得た。

粗製色素をキシレンに溶解し、不溶解物を濾別した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけキシレンで展開して精製分取し、溶媒を濃縮後析出した結晶を濾別乾燥して青色の色素8を得た。

融点 126~127℃

この色素のアセトン溶解色は青緑色である。

λ_{\max} 743 nm (アセトン)

次の表の構造式で示される化合物(色素)について実施例1~6と同様な方法で近赤外線吸収フィルム及び吸収板を作ることができる。

< 表 - 1 >

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
9		青 緑 色 (アセトン)
10		(")
11		(")
12		(")
13		(")
14		(")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
15		青 緑 色 (アセトン)
16		(")
17		(")
18		(")
19		(")
20		(")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
21		青 緑 色 (アセトン)
22		(")
23		(")
24		(")
25		(")
26		(")
27		(")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
28		青 緑 色 (アセトン)
29		(")
30		(")
31		(")
32		(")
33		(")
34		(")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
35		青 緑 色 (アセトン)
36		" (")
37		青 緑 色 (DMF)
38		" (")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
39		青 緑 色 (DMF)
40		" (")
41		" (")

色素No.	構 造 式	アセトン又はDMFに対する溶解色
42		青 緑 色 (DMF)

参考例 1.

- カヤクレジンEP-6001 (日本化薬製アクリル酸エステルエマルジョン) 20部
- 色 素 1 10部
- レデュサー 70部

※ レデュサーの組成

- H₂O 22部
- エマルゲン911 (花王石けん製) 5部
- ミネラルターベン 73部

上記組成物を、コロイドミルに通した後、サンドグラインダー処理を4時間行い繊維加工用コート液を得た。該コート液を綿布上に、乾燥後の塗

布量が繊維と同量となるようにスチージングし、150℃×5分の熱処理をすることにより、色素を含む樹脂で表面処理された加工綿布をえた。この加工綿布を太陽光下に10分間置くと、加工綿布の温度は25℃から36℃に上昇した。これに対し未加工綿布は25℃から32℃の上昇に留まった。本願発明の色素1が近赤外線をよく吸収することが認められる。

4. 図面の簡単な説明

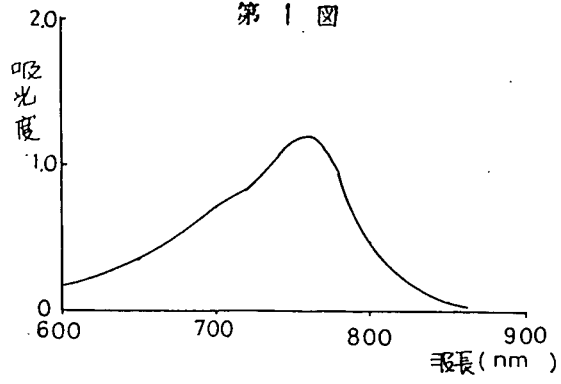
第1図は実施例1で得られた近赤外線吸収板の光吸収特性図である。

第2図は実施例2で得られた近赤外線吸収板の光吸収特性図である。

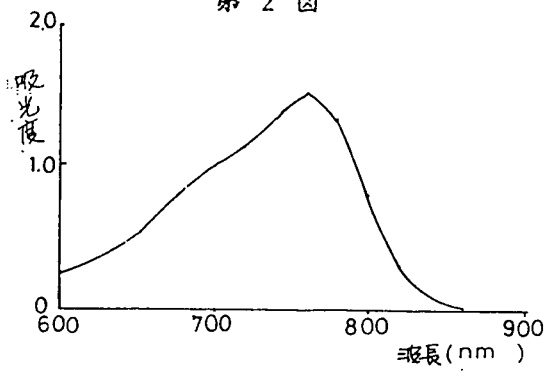
第3図は実施例5で得られた近赤外線吸収板の光吸収特性図である。

特許出願人 日本化薬株式会社

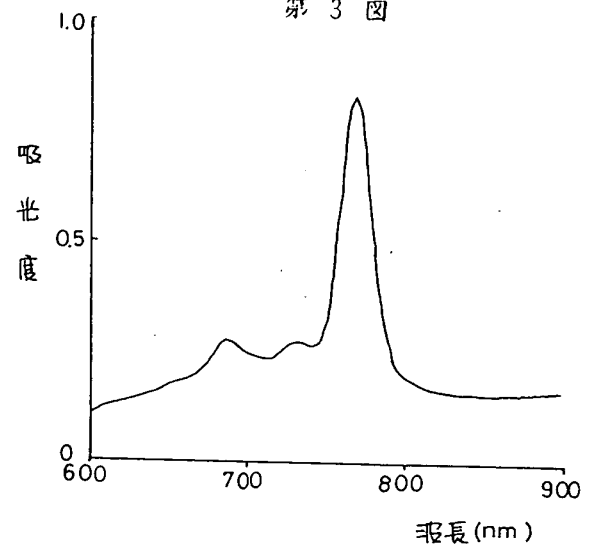
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



PN=JP 60043605

Near infra-red ray absorption film or sheet - contg. at least one anthraquinone cpd. or naphthalocyanine cpd.

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60043605	A	19850308	JP 83151698	A	19830822	198516 B
JP 94038124	B2	19940518	JP 83151698	A	19830822	199418

Priority Applications (No Type Date): JP 83151698 A 19830822

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60043605	A		9		
JP 94038124	B2	15	G02B-005/22		Based on patent JP 60043605

Abstract (Basic): JP 60043605 A

Film or sheet contains at least one kind of anthraquinone cpd. of formula (1) or naphthalocyanine cpd. of formula (2) or (3). Any one of X and Y is nitro or amino, and the other is H, R1 is (un)branched 1-16C alkyl which may be cut with 1-5 oxygen atoms; cycloalkyl; alkenyl; aralkyl; aryloxyalkyl; aryl which may have 1-12C alkyl or alkoxy, and R2 is H or 1-4C alkyl. In (3), R, R, R and R may be equal or different from each other and H, chlorine atom, sulphonate, sulphonamide or aminomethyl which may be substd., o, p, q and r may be an integer of 1-6 equal or different each other and Me is metal atom.

ADVANTAGE - Film or sheet of the present invention exhibits a stable absorbancy to near infra-red ray of 700-900 nm and is suitable as filter material for light detection appts.

In an example, to 100 pts. of polystyrene was mixed 10.03 pts. of the pigment of the formula (4). The mixt. was heated at 200 deg.C to melt it and moulded into plate of 1 mm thick. Thus, light green plate was obtd. and the plate exhibited a good absorbancy to near infra-red ray of 600-800 nm.

0/3

Title Terms: INFRA; RED; RAY; ABSORB; FILM; SHEET; CONTAIN; ONE; ANTHRAQUINONE; COMPOUND; NAPHTHALO; CYANINE; COMPOUND

Derwent Class: A60; A89; E13; P81

International Patent Class (Main): G02B-005/22

International Patent Class (Additional): C09B-005/24; C09B-047/08;

C09B-047/30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.